

УДК 66.081.3:66.069.852

DOI: 10.15587/1729-4061.2016.69384

Розроблено модель утворення піно-емульсійної системи. Визначено шляхи регулювання міцності міжфазних адсорбційних шарів. Експериментально підтверджено, що для створення піно-емульсійної системи необхідно використовувати білки молока та три низькомолекулярні поверхнево-активні речовини з високим і низьким гідрофільно-ліпофільним балансом. За реалізації даних принципів одержано піноемульсію, яка володіє високою піноутворюючою здатністю, стійкістю піни та механічною міцністю

Ключові слова: міжфазний адсорбційний шар, гранична напружка зсуву, збита емульсія, піноутворююча здатність

Разработана модель образования пеноэмульсионной системы. Определены пути регулирования прочности межфазных адсорбционных слоев. Экспериментально подтверждено, что для создания пеноэмульсионной системы необходимо использовать белки молока и три низкомолекулярные поверхностно-активные вещества с высоким и низким гидрофильно-липофильным балансом. При реализации данных принципов получена пеноэмульсия, которая обладает высокой пенообразующей способностью, устойчивостью пены и механической прочностью

Ключевые слова: межфазный адсорбционный слой, предельное напряжение сдвига, пенообразующая способность

РОЗРОБКА МОДЕЛІ ПІНОЕМУЛЬСІЙНОЇ СИСТЕМИ ТА ПІДТВЕРДЖЕННЯ РОЛІ МІЦНОСТІ МІЖФАЗНИХ АДСОРБЦІЙНИХ ШАРІВ В ЗАБЕЗПЕЧЕННІ ЇЇ УТВОРЕННЯ ТА СТІЙКОСТІ

А. Б. Горальчук

Доцент, кандидат технічних наук*

E-mail: abgora@gmail.com

С. Б. Омельченко

Старший викладач*

E-mail: omelchenko.s.b@gmail.com

О. В. Котляр

Кандидат технічних наук, асистент*

E-mail: ov.kot@mail.ru

О. О. Гринченко

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри*

E-mail: grenol@mail.ru

В. М. Михайлов

Доктор технічних наук, професор**

E-mail: mykhailov@kharkov.com

*Кафедра технології харчування***

Кафедра процесів, апаратів та автоматизації харчових виробництв*

***Харківський державний університет харчування та торгівлі
вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051

1. Вступ

Упродовж останніх років процес євроінтеграції України як чинник соціально-економічного розвитку держави суттєво впливає на всі види діяльності виробничої сфери та торгівлі, у тому числі й харчову промисловість та ресторанний бізнес. Це позначається перш за все на вимогах до харчової продукції, показники якої повинні відповідати українським та європейським стандартам, а технології виробництва – бути інвестиційно привабливими та конкурентоспроможними.

Вищезазначене повною мірою розповсюджується й на виробництво харчової продукції з піноемульсійною структурою – креми оздоблювальні, солодкі страви, обсяги виробництва та споживання яких останнім часом суттєво зростають. Використання в їх складі

вершків коров'ячих, масла вершкового, які традиційно застосовувалися у виробництві піноемульсійних продуктів, унаслідок нестабільності їх технологічних властивостей і залежності від сезонності виробництва, постійно зростаючої вартості, обмеженого терміну придатності продукції на їх основі стали стримуючим чинником, що не задовольняє вимогам виробників.

Слід зазначити, що останнім часом у технології піноемульсійних продуктів значно поширилося використання вершків рослинних солодких, сухих сумішей, комплексних стабілізаційних систем переважно імпортного походження (як напівфабрикатів різного ступеня готовності), що суттєво вплинуло на інгредієнтний склад, технологію виробництва, вартість та споживні властивості готової кулінарної та кондитерської продукції на їх основі. Не повною мірою вирішу-

ючи технологічні завдання (низька піноутворююча здатність та стійкість піни під впливом технологічних чинників), вищезазначені напівфабрикати не відповідають вимогам сьогодення з точки зору корисності та показників безпечності – у їх складі використовуються частково гідрогенізовані рослинні олії, які містять транс-ізомери жирних кислот, поверхнево-активні речовини з обмеженим максимально-допустимим рівнем використання; продукція за деяким винятком не містить молочної сировини. Тому розробка напівфабрикату збивного з використанням негідрогенізованої рослинної олії (какао-масло), сухого знежиреного молока, поверхнево-активних речовин, що мають статус GRAS (Generally Recognized As Safe – без обмежувального чинника використання), з високими показниками піноутворюючої здатності та механічної міцності дозволить розширити ринки збуту та асортимент нової продукції, що є актуальним та своєчасним завданням.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Встановлено [1–4], що для одержання піноемulsійних систем використовуються тверді рослинні олії показує. Вченими [1] зазначається, що структура збитої емульсії стабілізується жировими кристалами. Так, за використання пальмової негідрогенізованої олії піноутворююча здатність складає близько 290 % через 6...8 хв. збивання, подальше збільшення тривалості збивання приводить до зниження піноутворюючої здатності до близько 160 %. Це є небажаним з точки зору отримання кремів на основі таких систем.

Невисока піноутворююча здатність та її зниження за значного механічного впливу пов'язані з високим вмістом рідких тригліцеридів. Підтвердженням цього є проведення дослідження авторами з різними жирами, що відрізняються вмістом рідких тригліцеридів. Доведено, що піноемulsійні системи з жирами, що містять максимальну кількість твердих тригліцеридів, забезпечують одержання пружних, з високою міцністю та навіть крихкістю. Тому раціональним є використання рослинних жирів з незначним вмістом рідких тригліцеридів, що забезпечить утримання жирових кристалів на бульбашках повітря за рахунок капілярних сил між ними [2–4].

Окрім співвідношення твердих та рідких тригліцеридів для одержання піноемulsійних систем з високою піноутворюючою здатністю та механічною міцністю піноемulsій необхідним є регулювання стійкості емульсії. Регулювання стійкості емульсії здійснюється шляхом введення в систему низькомолекулярних поверхнево-активних речовин (ПАР). Авторами доведено, додавання до β -казеїну ПАР [5] впливає на його адсорбцію та в'язкопружний модуль міжфазних адсорбційних шарів, додавання гідрофобіну забезпечує збільшення поверхневої в'язкості та стабілізацію піни [6].

Використання близьких за величиною ГЛБ але різною за щільністю упаковки молекул у міжфазному шарі, зокрема насичені та ненасичені моногліцериди забезпечують протилежні міжфазні процеси, що підтверджують необхідність обґрунтування виду ПАР для одержання піноемulsійних систем. Введення до соєвого білкового ізоляту насичених моногліцеридів призводить до ослаблення взаємодії білків в міжфазному шарі, з утворенням змішаних адсорбційних шарів за раху-

нок конкурентної адсорбції моногліцеридів. Величина впливу моногліцеридів залежить від величини рН [7]. Авторами [8] досліджено вплив насичених та ненасичених моногліцеридів на коалесценцію жирових частинок під час збивання крему. Проводились реологічні дослідження з метою виявлення механізмів. Показано, що реологічні методи є інформативним інструментом з визначення властивостей збитих кремів. Доведено, що насичені моногліцериди значно підвищують модуль пружності МАШ та сприяють десорбції білків з міжфазної границі, тоді як ненасичені знижують модуль пружності та не приводять до десорбції білків.

Вченими [9] при дослідженні граничної напруги зсуву емульсій на основі різних білків: пахти, сухого знежиреного молока, мікрофільтрованих скотин, казеїнату натрію встановлено, що найвищим значенням характеризуються емульсії на основі знежиреного молока.

В роботі [10] показано, що емульсії на основі казеїнату натрію, насичених моногліцеридів, лецитину підвищують температуру кристалізації соняшникової олії, що забезпечує збільшення стійкості піноемulsійної системи. Стійкість піноемulsії корелює з величиною міцності міжфазних адсорбційних шарів.

Авторами [11] досліджено вплив Span 20, 80, 85 та Tween 20, 80, 85 на піноутворюючу здатність, реологічні властивості міжфазних адсорбційних шарів суміші для морозива. Встановлено, що Tween 85 підвищує стійкість піни, що корелює з підвищенням в'язкості міжфазних адсорбційних шарів, а Tween 20 лише незначно підвищує піноутворюючу здатність. Однак в роботі [12] зазначається, що підвищення міцності міжфазних адсорбційних шарів за рахунок збільшення вмісту білка у розчині, або зменшення міцності аж до повної втрати пружних властивостей забезпечується шляхом введення Tween 20, що пояснюється заміною білка у міжфазному шарі на Tween 20 та ослаблення зв'язків між білками. Ймовірно, відмінність в поведінці Tween 20 пов'язано зі співвідношенням білок ПАР, температурою за якої проводились дослідження та інших чинників. Тому необхідним є вибір умов проведення експерименту, що максимально повно моделюють технологічні умови одержання піноемulsій та методів кількісної їх оцінки.

Слід відмітити, що поведінка білків та ПАР на поверхні розділу фаз вода-повітря відрізняється від поведінки на межі розділу фаз вода-олія [13].

Поведінка пін та емульсій в значній мірі залежить від властивостей міжфазних адсорбційних шарів знання тільки величини поверхневого чи міжфазного натягу недостатня для розуміння та прогнозування їх поведінки. Реологічні властивості є більш інформативними для оцінки поведінки даних систем [14–16]. Реологічні властивості міжфазних адсорбційних шарів корелюють з реологічними властивостями пін [17] та стійкістю пін та емульсій [18] та теоретичними моделями [19]. Аналіз літературних джерел підтверджує необхідність використання реологічних методів дослідження міжфазних адсорбційних шарів. В обзорах наведено перелік та характеристику реологічних методів їх дослідження [20–23]. Встановлено, що в залежності від вибраної теоретичної моделі використовуються різні методи дослідження реологічних властивостей міжфазних адсорбційних шарів [22].

На основі вище викладено можна констатувати, що розробка моделі для отримання піноемulsійної сис-

теми можлива лише для певного виду білків та поверхнево-активних речовин та не може бути універсальною на даному етапі наукових уявлень. Для функціонування моделі тобто її експериментального підтвердження раціонально використовувати реологічні методи дослідження, які забезпечують високу інформативність поведінки дисперсних систем.

3. Ціль та задачі дослідження

Метою роботи є одержання піноемультсійних систем з високою піноутворюючою здатністю, механічною міцністю з використанням рослинних жирів без транс-ізомерів жирних кислот та поверхнево-активних речовин без обмежувального чинника використання у складі харчової продукції.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- розробити модель утворення піноемультсійної системи;
- дослідити вплив білків молока, низькомолекулярних поверхнево-активних речовин на граничну напружку зсуву міжфазних адсорбційних шарів;
- дослідити вплив гомогенізації та збивання на ступінь дестабілізації жиру, піноутворюючу здатність та механічну міцність піноемультсійної системи.

4. Матеріали та методи дослідження граничної напружки зсуву міжфазних адсорбційних шарів

Предметами дослідження в роботі є сухе знежирене молоко з вмістом білків $33,0 \pm 0,1$ %, олія соняшникова рафінована, дезодорована, виморожена, какао-масло рафіноване, E472e (ефір діацетилвинної кислоти та моно- та дигліцеридів жирних кислот), E472b (ефір молочної кислоти і моно- та дигліцеридів жирних кислот), E322 (лецитин соєвий) з вмістом не розчинних в ацетоні речовин $73,7 \pm 0,1$ %, натрій карбоксиметилцелюлоза (Бланоза 7Н4ХФ).

Визначення граничної напружки зсуву (ГНЗ) МАШ здійснювали за допомогою поверхневого віскозиметра з плоским диском в режимі фіксованої швидкості зсуву (постійної швидкості обертання диску) [23].

Розрахунок ГНЗ МАШ (P_s) здійснювали за формулою:

$$P_s = \frac{C_0 \times S_0}{360 \times R_1^2 \times n}, \quad (1)$$

де P_s – гранична напружка зсуву міжфазних адсорбційних шарів, Н/м; C_0 – модуль крутіння дроту, (Н×м)/град; S_0 – відхилення фотоелемента самозаписуючого пристрою до моменту максимального зміщення скляного диска, м; R_1 – радіус скляного диска, м; n – коефіцієнт переведення кутових градусів у метри шкали.

Визначення ГНЗ МАШ проводили за температури 4 ± 1 °С через 4×3600 с експозиції, тобто часу необхідного для адсорбції та формування МАШ. Концентрації білків і ПАР зменшені в 10 разів від базової рецептури для збереження рідких розділів фаз за одночасного збереження співвідношень білків і ПАР. Відмінність буде полягати лише в абсолютних значеннях ГНЗ МАШ, але дасть змогу встановити закономірності поведінки сис-

тем, зокрема на міжфазній поверхні вода-олія, оскільки за високих концентрацій ПАР олія кристалізується. Для моделювання поведінки білків та ПАР на межі розділу фаз вода-олія та забезпечення рідкого розділу фаз какао-масло замінили на соняшникову олію.

Розрахунок піноутворюючої здатності здійснювали за формулою:

$$ПЗ = \frac{V_p}{V_r} \times 100, \quad (2)$$

де ПЗ – піноутворююча здатність розчину, %; V_p – об'єм піни, мл; V_r – об'єм розчину до збивання, мл.

Для визначення ступеню дестабілізованого жиру в піноемультсійних системах відбирали пробу масою 40 г і розводили її дистильованою водою у співвідношенні 1:9 та фільтрували. Відфільтрований жир, який залишився на фільтрувальному папері, висушували до постійної маси в сушильній шафі. Розрахунок ступеню дестабілізованого жиру розраховували за формулою:

$$Д' = \frac{m'f}{mf} \times 100 \%, \quad (3)$$

де mf – маса жиру в зразку, г; $m'f$ – маса жиру після висушування, г.

Мікроскопіювання зразків здійснювали за допомогою мікроскопа «Біолам Р15» із цифровою камерою-окуляром ScoreTekDCM – 130 Е 1.3 Мр з одержанням фотографій за допомогою програмного засобу ScorePhoto 3.0. Обробку даних мікрофотографій здійснювали автоматизовано за допомогою програмного засобу з відкритим вихідним кодом ImageJ 1.47.

Середній діаметр жирових частинок визначали за формулою:

$$d_{\text{ср}} = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{\sum_{i=1}^n N} \times d_i, \quad (4)$$

де N_i – кількість частинок в і-фракції; d_i – діаметр частинок і-фракції.

Морфологію зразків вивчали за допомогою растрового електронного мікроскопа Jeol (Японія). Гомогенізацію емульсій здійснювали на лабораторному ультразвуковому диспергаторі за частоти коливання 22 кГц. Механічну міцність піно емульсій визначали на пенетрометрі Labor, розрахунок здійснювали за формулою:

$$\sigma_0 = k \frac{m \cdot g}{h^2}, \quad (5)$$

де m – маса індентора і стержня приладу, яка діє на дослідний продукт (за мінусом тертя і опору пружини індентора), кг; g – прискорення вільного падіння м/с²; h – глибина занурення конуса, м; k – константа індентора.

5. Теоретичне та експериментальне підтвердження моделі утворення піноемультсійної системи

5.1. Розробка моделі утворення піноемультсійної системи

Для досягнення мети необхідним є розробка теоретичної моделі та експериментальне її підтвердження. Основними критеріями оцінки моделі є використання реологічних методів дослідження у взаємозв'язку з технологічними властивостями – піноутворюючою здатні-

стю, механічною міцністю піноемulsії та електронної мікроскопії, що підтвердить висунуті припущення.

З урахуванням аналітичних досліджень сформульовано робочу гіпотезу, згідно з якою одержання продукції з піноемulsійною структурою на основі напівфабрикату збивного з високою піноутворюючою здатністю, стійкістю та механічною міцністю можливе шляхом керованого процесу утворення емulsії, її дестабілізації під час піноутворення, флотації жирових частинок та їх адгезії на бульбашках повітря.

На основі робочої гіпотези розроблено модель утворення піноемulsійної системи шляхом збивання емulsії. Використання лише білків молока не дозволяє одержати піноемulsійні системи з високими зазначеними характеристиками, що обумовлено наявністю двох різних дисперсних фаз повітряної і жирової. Тому необхідним є використання ПАР, а враховуючи потреби споживачів ПАР повинні мати статус GRAS.

Для підвищення піноутворюючої здатності та стійкості пін необхідно ввести в систему ПАР з високим ГЛБ, для цього обрано Е472е.

Для забезпечення десорбції білків з міжфазної межі вода-олія та дестабілізації жиру обрано ПАР з високою поверхневою активністю Е322.

Для забезпечення агрегації жирових частинок та стабілізації піни агрегованими жировими частинками, обрано Е472b.

Механізм утворення піноемulsійної системи полягає в такому: на першому етапі необхідно забезпечити умови утворення прямої емulsії за рахунок білків молока та ПАР з високим ГЛБ (Е472е). Використання лише білка молока в кількості, що необхідна для утворення стійкої прямої емulsії, створить труднощі в її дестабілізації на етапі збивання. Тому для дестабілізації емulsії необхідним є зменшення діаметру жирових частинок нижче за критичний розмір структурно-механічного чинника стабілізації емulsії, що досягається її гомогенізацією [24]. Зменшення діаметру жирових частинок є необхідною умовою потрапляння їх до міжфазної поверхні вода-повітря, що обмежено діаметром каналів Плато-Гіббса [25].

Гомогенізація емulsії та зниження температури за наявності ПАР із високою поверхневою активністю (тобто жиророзчинної з низьким ГЛБ Е322) можуть забезпечити десорбцію білків молока з межі розділу фаз вода-олія. Тобто напівфабрикат збивний представлятиме емulsію збивання якої забезпечить одержання піноемulsійної системи.

На першому етапі збивання передбачається, що білки молока, які десорбувались із міжфазної границі вода-олія, будуть брати участь у піноутворенні системи (рис. 1, а). На другому етапі збивання системи емulsія

стає нестійкою за механічного впливу на неї (рис. 1, б). Дестабілізація емulsії є необхідним чинником в одержанні піноемulsійних систем із високою механічною міцністю, що може бути досягнуто адгезією жирових дестабілізованих частинок за рахунок флотації з їх агрегацією на бульбашках повітря із заміною білків молока в міжфазній поверхні вода-повітря.

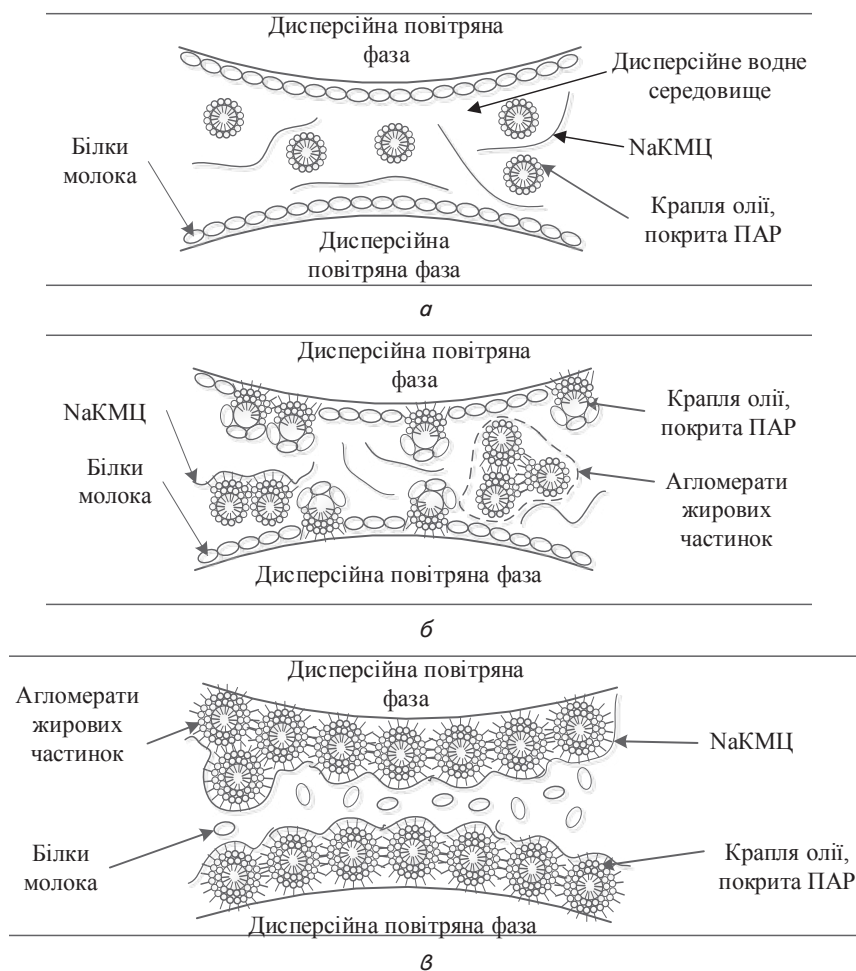


Рис. 1. Модель утворення піноемulsійної системи напівфабрикату збивного: а – I етап збивання (піноутворення); б – II етап збивання (дестабілізація емulsії); в – III етап збивання (стабілізація піноемulsії)

Забезпечення умов агрегації жирових частинок може бути здійснено за рахунок використання Е472b, що характеризується високою здатністю до агрегації жирових частинок у водних середовищах. Підвищення флотації може бути реалізовано за рахунок використання флотаційних агентів (високомолекулярних сполук з поверхнево-активними властивостями.) Окрім цього, сумісне використання ПАР із високим і низьким ГЛБ сприятиме забезпеченню високої піноутворюючої здатності білоквмісної системи. Дестабілізовані жирові частинки сприятимуть стабілізації піни (рис. 1, в) шляхом їх адгезії на бульбашках повітря та в каналах Плато-Гіббса, тим самим попереджаючи дренаж рідини та формуючи пластичну консистенцію продукту, що призведе до збільшення механічної міцності напівфабрикату збивного.

Обґрунтування виду та кількості флотаційного агента необхідно здійснювати з урахуванням забезпечення флотоагрегації жирових частинок, що забезпечує високу механічну міцність піноемulsійних систем, тобто

він повинен володіти поверхнево-активними властивостями для адсорбції на жирових частинках, посилюючи флотаційний ефект. Таким вимогам відповідає NaКМЦ.

Виробництво напівфабрикатів збивних, які забезпечують одержання стійкої піноемulsionної продукції з високими показниками якості вимагає вивчення механізмів поведінки білків молока і ПАР на межі розділу фаз вода-олія та вода-повітря. Адсорбція та десорбція білків на міжфазній поверхні залежить від вмісту та виду ПАР (величини ГЛБ). Зниження температури продукту, що містить білки та ПАР за одночасного збільшення поверхні розділу фаз вода-повітря (тобто збивання) вимагає визначення їх поведінки та системи в цілому.

Технологічний процес виробництва напівфабрикатів емульсійних з пінною структурою передбачає використання відновленого знежиреного молока, емульгування олії, охолодження рецептурної суміші і збивання. Основними рецептурними компонентами, що формують структуру піноемulsionної продукції, є сухе знежирене молоко як джерело білків, какао-масло (як рослинна олія, що не містить транс-ізомерів жирних кислот, з високим вмістом твердих тригліцеридів) ПАР Е472е, Е472b, Е322 та NaКМЦ.

5. 2. Результати дослідження граничної напруги зсуву міжфазних адсорбційних шарів

Визначено вплив відновленого знежиреного молока на величину ГНЗ МАШ. Установлено, що залежність ГНЗ МАШ від вмісту відновленого знежиреного молока має екстремальний характер із максимумом, що відповідає вмісту 4 % і становить $(1,04 \pm 0,05) \times 10^{-3}$ Н/м на межі розділу фаз вода-олія за умови наявності олії в рідкому стані (рис. 2, крива – \diamond) та $(0,74 \pm 0,03) \times 10^{-3}$ Н/м на межі розділу фаз вода-повітря (рис. 2, крива – \square). Видно, що абсолютні значення міцності МАШ на різних поверхнях розділу фаз достатньо близькі та відрізняються лише в 1,4 разів. Наявність екстремуму від вмісту білків молока відповідає утворенню мономолекулярного шару [24].

Аналогічний характер із екстремальною залежністю має залежність піноутворюючої здатності піноподібних і піноемulsionних систем [26].

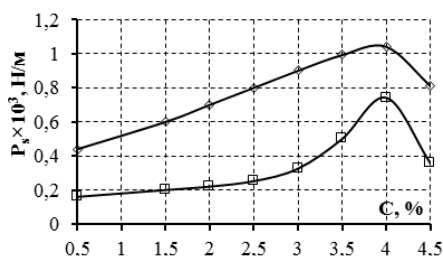


Рис. 2. Гранична напруга зсуву МАШ від вмісту відновленого знежиреного молока за температури 4 ± 1 °C на межі розділу фаз: \diamond — вода-соняшникова олія; \square — вода-повітря

Зі збільшенням вмісту ПАР Е472е в системі «відновлене знежирене молоко-Е472е» з 0,02 до 0,05 % ГНЗ МАШ на межі розділу фаз вода-олія збільшується 3,9 разів (рис. 3, крива – \square). На межі розділу фаз вода-повітря отримано аналогічну залежність, але з меншими абсолютними значеннями (рис. 3, крива – Δ), ГНЗ МАШ збільшується в 4,2 разів тобто введення Е472е сприяє стабілізації як пін, так і емульсій. Так, експе-

риментально підтверджено, що введення Е472е сприяє збільшенню стійкості піноподібних систем [26], а в роботі [17] підтверджено кореляцію зі граничною напругою зсуву міжфазних адсорбційних шарів та граничною напругою зсуву пін.

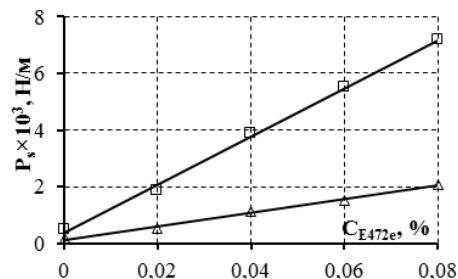


Рис. 3. Гранична напруга зсуву МАШ системи «відновлене знежирене молоко (0,35 %)–Е472е» від вмісту Е472е за температури 4 ± 1 °C на межі розділу фаз: \square — вода-соняшникова олія; Δ — вода-повітря

Визначено ГНЗ МАШ від вмісту ПАР Е472b на межі розділу фаз вода-олія, вода-повітря. Установлено, що залежність ГНЗ МАШ на межі з олією (рис. 4, крива – \blacksquare) має екстремальний характер із максимумом, що відповідає вмісту Е472b 0,06 %. Однак на межі розділу фаз вода-повітря введення Е472b призводить до зниження величини ГНЗ МАШ (рис. 4, крива – \square). Підтверджено, що введення Е472b призводить до зниження піноутворюючої здатності піноподібних систем [26]. Відмінність у поведінці на різних межах розділу фаз, ймовірно, пов'язано з відмінностями в його функціональних властивостях, зокрема, здатність до агломерації жирових частинок.

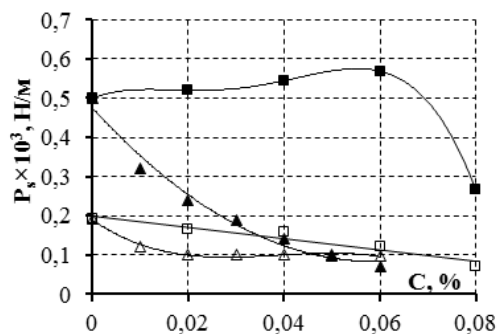


Рис. 4. Гранична напруга зсуву МАШ системи «відновлене знежирене молоко (0,35 %)–ПАР» від вмісту ПАР за температури 4 ± 1 °C за вмісту ПАР: \square — Е472b; Δ — Е322, на межі розділу фаз: вода-соняшникова олія — темні маркери; вода-повітря — світлі маркери

Введення ПАР Е322 у відновлене знежирене молоко призводить до зниження ГНЗ МАШ як на межі вода-повітря так і на межі вода-олія. Установлено, що зі збільшенням вмісту ПАР Е322 з 0,01 до 0,05 % в системі «відновлене знежирене молоко-Е322» на межі розділу фаз повітря-олія ГНЗ МАШ зменшується в 3,2 разів (рис. 4, крива – \blacktriangle) та в 1,2 разів на межі розділу фаз вода-повітря (рис. 4, крива – \triangle) відповідно, що підтверджує здатність Е322 до десорбції білка з міжфазної поверхні.

Експериментально підтверджено, що введення Е322 у відновлене знежирене молоко призводить до

значного зниження піноутворюючої здатності та стійкості піни піноподібних систем «відновлене знежирене молоко-Е322» [26].

За вмісту Е472b 0,04...0,06 % збільшення вмісту Е472е сприяє збільшенню ГНЗ МАШ на межі розділу фаз вода-олія. Так за вмісту Е472b 0,04 % зі збільшенням Е472е до 0,08 % ГНЗ МАШ збільшується в 23 рази порівняно із системами без Е472е (рис. 5, крива – ▲). За вмісту Е472b 0,06 % збільшення вмісту Е472е до 0,08 % сприяє збільшенню ГНЗ МАШ в 24 (рис. 5, крива – ■). На межі розділу фаз вода-повітря зі збільшенням вмісту ПАР до Е472е 0,08 % за вмісту Е472b 0,04 % ГНЗ МАШ збільшується в 15,8 разів (рис. 5, крива – Δ). За вмісту Е472b 0,06 % ГНЗ МАШ збільшується в 21,2 разів (рис. 5, крива – □) порівняно із системами, що не містять Е472е.

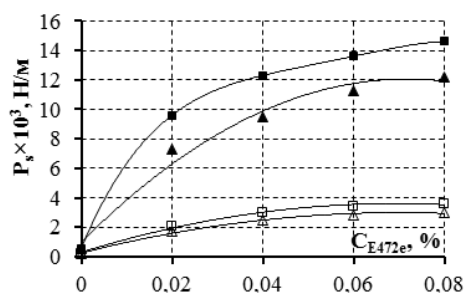


Рис. 5. Гранична напруга зсуву МАШ системи «відновлене знежирене молоко (0,35 %)–Е472b–Е472е» від вмісту Е472е за температури 4 ± 1 °С на межі розділу фаз: вода-соняшникова олія – темні маркери; вода-повітря – світлі маркери, за вмісту Е472b, %: □ – 0,04; Δ – 0,06

Експериментально підтверджено, що збільшення вмісту Е472е в системах «відновлене знежирене молоко-Е472е-Е472b» сприяє збільшенню стійкості піни. Для підтвердження участі всіх поверхнево-активних речовин в утворенні міжфазних адсорбційних шарів визначено ГНЗ МАШ систем «Е472b-Е472е». Встановлено, що ГНЗ МАШ систем без білків молока характеризуються нижчою міцністю близько в 2...3 рази (рис. 6), що підтверджує участь білків молока та низькомолекулярних поверхнево-активних речовин в утворенні МАШ.

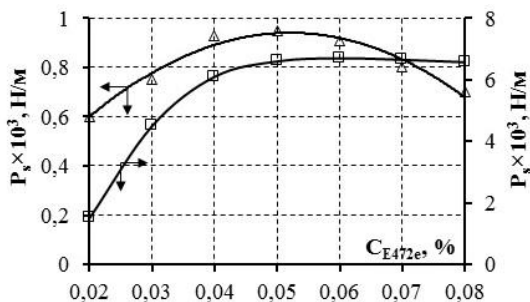


Рис. 6. Гранична напруга зсуву МАШ системи «Е472b-Е472е» від вмісту Е472е за температури 4 ± 1 °С за вмісту Е472b 0,04 % на межі розділу фаз: Δ – вода-повітря; □ – вода-соняшникова олія

Таким чином можна стверджувати, що введення до відновленого знежиреного молока двох ПАР з високим (Е472е) та низьким ГЛБ (Е472b) забезпечує збільшен-

ня піноутворюючої здатності та стійкості піни, що обумовлено збільшенням міцності МАШ.

Для встановлення ролі ПАР Е322 у формуванні МАШ визначено вплив Е322 на ГНЗ МАШ систем «Е472е-Е472b-Е322» (рис. 7). Аналіз отриманих даних засвідчив, що Е322 сприяє зменшенню ГНЗ МАШ в 5,2 разів. Порівнюючи абсолютні значення ГНЗ МАШ із системами, що містять білки молока, видно, що за наявності білків у системі міцність їх вище близько в 2 рази, що дозволяє стверджувати, що Е322 сприяє частковій десорбції всіх ПАР, що беруть участь в утворенні МАШ.

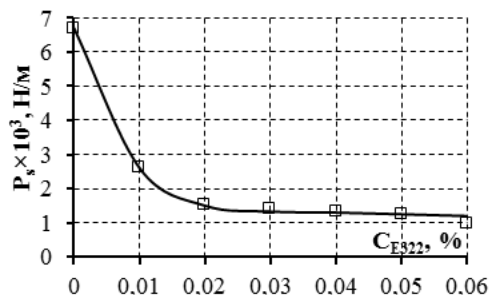


Рис. 7. Гранична напруга зсуву МАШ системи «Е472е-Е472b-Е322» від вмісту Е322 за температури 4 ± 1 °С на межі розділу фаз вода-соняшникова олія, за вмісту Е472е 0,06 %, Е472b 0,04 %

Визначено, що введення Е322 до системи «відновлене знежирене молоко-Е472е-Е472b-Е322» на межі розділу фаз вода-олія призводить до зниження ГНЗ МАШ. Так, зі збільшенням вмісту ПАР Е322 до 0,05 % у системі «відновлене знежирене молоко-Е472е-Е472b-Е322» за вмісту Е472е 0,06 %, Е472b 0,04 % ГНЗ МАШ зменшиться в 5,7 разів (рис. 8, крива – ■), за вмісту Е472е 0,06 %, Е472b 0,06 % ГНЗ МАШ зменшиться в 3,6 разів (рис. 8, крива – ▲). Імовірно, це пов'язано з десорбцією білків молока з міжфазної поверхні, десорбований білок в емульсійній системі сприятиме її піноутворенню під час збивання (що підтверджується експериментально). На межі розділу фаз спостерігається протилежна тенденція, так зі збільшенням вмісту ПАР Е322 до 0,05 % в системі «відновлене знежирене молоко-Е472е-Е472b-Е322» за вмісту Е472е 0,06 %, Е472b 0,04 % ГНЗ МАШ збільшиться в 1,1 разів (рис. 8, крива – Δ). За вмісту Е472е 0,06 %, Е472b 0,06 % (рис. 8, крива – □) ГНЗ МАШ збільшиться в 1,3 разів.

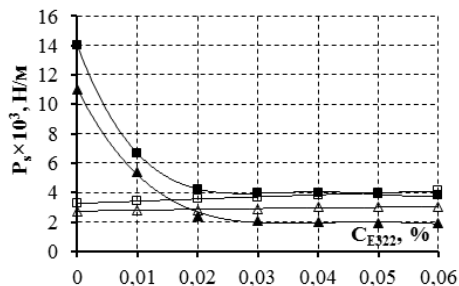


Рис. 8. Гранична напруга зсуву МАШ системи «відновлене знежирене молоко (0,35 %)–Е472е-Е472b-Е322» від вмісту Е322 за температури 4 ± 1 °С на межі розділу фаз: вода-соняшникова олія – темні маркери; вода-повітря – світлі маркери

Порівнюючи абсолютні дані ГНЗ МАШ в системі «відновлене знежирене молоко-E472e-E472b-E322» за вмісту E472e 0,06 %, E472b 0,04 % E322 0,03.0,06 % на межі розділу фаз вода-олія та вода-повітря, видно, що на межі розділу фаз вода-повітря ГНЗ вища в 1,3 разів, що є необхідною термодинамічною умовою утворення піноемulsійної системи шляхом збивання емульсії на основі системи чотирьох поверхнево-активних речовин: білків молока, E472e, E472b, E322 за температури (4 ± 1 °C).

5. 3. Результати дослідження степеня дестабілізації жиру, піноутворюючої здатності та механічної міцності піноемulsій

Для визначення впливу гомогенізації в забезпеченні дестабілізації жиру визначено вплив інтенсивності гомогенізації системи «відновлене знежирене молоко-какао-масло-E472b-E472e-E322-NaKMЦ» (тривалості обробки ультразвуковим диспергатором) на ступінь дестабілізації жиру та середній діаметр жирових частинок (рис. 9, крива – \square). Видно, що збільшення тривалості гомогенізації з 60 с до 5×60 с сприяє збільшенню ступеня дестабілізації жиру з $70,2 \pm 3,5$ % до повної дестабілізації.

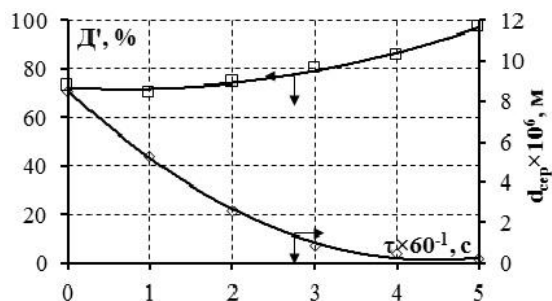


Рис. 9. Залежності ступеню дестабілізації жиру (\square) та середнього діаметру жирових частинок (\diamond) від тривалості гомогенізації системи «відновлене знежирене молоко-какао-масло-E472b-E472e-E322-NaKMЦ»

За рахунок адгезії на поверхні повітряних бульбашок жирові частинки мають забезпечити стійкість піни та механічну міцність піноемulsійної системи, тому необхідним є забезпечення умов потрапляння жирових частинок до міжфазної поверхні вода-повітря. Установлено, що діаметри каналів Плато-Гіббса в системах «знежирене молоко-ПАР» становлять близько $1,0 \times 10^{-6} m$, тому необхідною є гомогенізація емульсії для забезпечення вільного потрапляння жирових частинок до повітряних бульбашок. Установлено, що за повної дестабілізації жиру середній діаметр жирових частинок складає $(0,20 \pm 0,01) \times 10^{-6} m$ (рис. 9, крива – \diamond). Можна прогнозувати, що за такого діаметру жирові частинки будуть вільно переміщуватися каналами Плато-Гіббса.

Досліджено вплив тривалості збивання на піноутворюючу здатність, механічну міцність піноемulsії та ступінь дестабілізації жиру (рис. 10). Установлено, що процес збивання можна поділити на три етапи. На першому етапі (до 2×60 с) відбувається інтенсивний процес піноутворення (рис. 10, крива – \square) за рахунок білків молока, практично не змінюється механічна міцність піни (рис. 10, крива – \diamond), кількість дестабілізованого жиру складає $47,8 \pm 2,4$ % (рис. 10, крива – Δ), однак,

ймовірно, кількість дестабілізованого жиру низька, а також недостатня кількість у водному розчині ПАР, які здатні вивільнятися під час дестабілізації жиру. На другому етапі з (2×60 с до $4,5 \times 60$ с) завершується процес піноутворення, досягаючи максимальних значень 450 ± 22 %. На цьому етапі відбувається інтенсивний процес збільшення механічної міцності піноемulsії та збільшення кількості дестабілізованого жиру, ймовірно, на цьому етапі відбувається заміна білка в міжфазному шарі вода-повітря на жирові частинки або агрегати, про що свідчить збільшення механічної міцності. На третьому етапі досягається повна дестабілізація жиру, піноутворююча здатність не змінюється, механічна міцність піноемulsії збільшується, завершуючи заміну білків на жирові агрегати та формуючи захисні адсорбційні шари на поверхні бульбашок повітря.

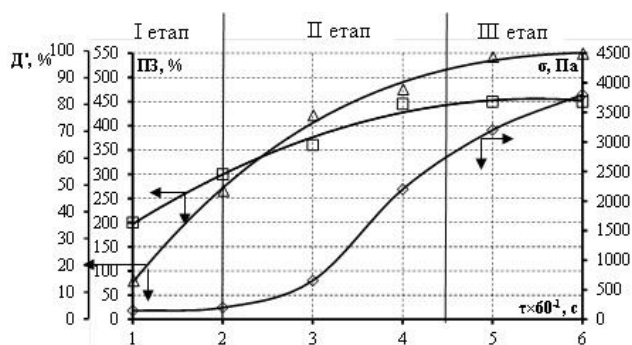


Рис. 10. Піноутворююча здатність (\square), механічна міцність піноемulsії (\diamond) та ступінь дестабілізації жиру (Δ) напівфабрикату збивного від тривалості збивання

Отже, раціональна тривалість збивання напівфабрикату становить $(4,5 \dots 5,0) \times 60$ с, що забезпечує піноутворюючу здатність 450 ± 22 %, механічну міцність піноемulsії напівфабрикату $3200 \pm 160 Pa$ та повний ступінь дестабілізації жиру. Підтвердженням висловлених припущень щодо стабілізації піноемulsії може бути електронна мікроскопія. Дані електронної мікроскопії (рис. 11) підтверджують, що кінцева структура піноемulsії напівфабрикату.

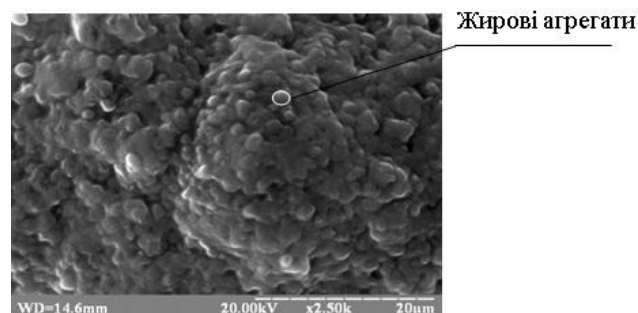


Рис. 11. Фотографія піноемulsії напівфабрикату збивного за збільшення 2500 разів

Проведені теоретичні та експериментальні дослідження підтверджують робочу гіпотезу та розроблену модель утворення піноемulsійної системи. Підтверджено, що під час збивання емульсії можна виділити три етапи збивання, які відрізняються між собою протіканням різних процесів, піноутворення за участю

білків молока їх десорбції з міжфазної межі вода-повітря, дестабілізації жиру та адгезії дестабілізованих частинок на бульбашках повітря з забезпеченням високої механічної міцності піноемulsії.

6. Висновки

1. Розроблено модель утворення піноемulsії з виділенням трьох етапів збивання, які відрізняються між собою протіканням різних процесів, зокрема, піноутворення за участю білків, дестабілізації жирових частинок, їх агломерації, флотації та адгезії їх на бульбашках повітря, що забезпечує високу механічну міцність піноемulsії.

2. Проведені дослідження дозволили визначити механізм формування міжфазних адсорбційних шарів на межі розділу фаз вода-олія, вода-повітря в системах, що містять білки молока, поверхнево-активні речовини (E472e, E472b, E322) та їх суміші за температури 4 ± 1 °C. Встановлено, що в системах, що містять білки молока та ПАР з низьким ГЛБ (E472b, E322) МАШ характеризується нижчим граничним напруженням зсуву порівняно з системами без ПАР, тобто дані ПАР

сприяють десорбції білків з міжфазної поверхні. З високим ГЛБ (E472e) утворюються МАШ з високими граничним напруженням зсуву, що корелює зі стійкістю емulsії та пін. Використання суміші з двома ПАР з високим ГЛБ E472e та низьким ГЛБ E472b дозволяють значно підвищити міцність МАШ близько в 23...24 рази на межі розділу фаз вода-олія, та близько у 15,8...21,2 разів на межі розділу фаз вода-повітря у порівнянні з системами з однією ПАР. Введення трьох ПАР E472e, E472b, E322 до відновленого знежиреного молока дозволяє досягти вищого значення граничного напруження зсуву МАШ на межі розділу фаз вода-повітря ніж на межі розділу фаз вода-олія, що є необхідною термодинамічною умовою створення піноемulsії шляхом збивання емulsії.

3. Експериментально підтверджено, що гомогенізація, емulsія, що містить білок та низькомолекулярні ПАР, забезпечує забезпечує дестабілізацію емulsії. Експериментальне визначення величин піноутворюючої здатності, граничної напруги зсуву, ступеня дестабілізації жиру та електронна мікроскопія підтвердили розроблену модель утворення піноемulsії з виділення трьох етапів збивання.

Література

1. Carr, N.O. A manufacturer's perspective on selected palm-based products [Text] / N. O. Carr, W. F. Hogg // Asia Pac J Clin Nutr. – 2005. – Vol. 14, Issue 4. – P. 381–386.
2. Allen, K. E. Development of a model whipped cream: Effects of emulsion droplet liquid/solid character and added hydrocolloid [Text] / K. E. Allen, B. S. Murray, E. Dickinson // Food Hydrocolloids. – 2008. – Vol. 22, Issue 4. – P. 690–699. doi: 10.1016/j.foodhyd.2007.01.017
3. Hotrum, N. E. Spreading of partially crystallized oil droplets on an air/water interface [Text] / N. E. Hotrum, M. A. Cohen Stuart, T. Van Vliet, G. A. Van Aken, // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – Vol. 240, Issue 1–3. – P. 83–92. doi: 10.1016/j.colsurfa.2004.03.015
4. Brun, M. Stabilization of air bubbles in oil by surfactant crystals: A route to produce air-in-oil foams and air-in-oil-in-water emulsions [Text] / M. Brun, M. Delample, E. Harte, S. Lecomte, F. Leal-calderon // Food Research International. – 2015. – Vol. 67, Issue 1. – P. 366–375. doi: 10.1016/j.foodres.2014.11.044
5. Fainerman, V. B. Adsorption of Proteins at the Solution/Air Interface Influenced by Added Nonionic Surfactants at Very Low Concentrations for Both Components. 3. Dilational Surface Rheology [Text] / V. B. Fainerman, E. V. Aksenenko, S. V. Lylyk, M. Lotfi, R. Miller // The Journal of Physical Chemistry B. – 2015. – Vol. 119, Issue 9. – P. 3768–3775. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b00136
6. Burke, J. Interfacial rheology and stability of air bubbles stabilized by mixtures of hydrophobin and -casein [Text] / J. Burke, A. Cox, J. Petkov, B. S. Murray // Food Hydrocolloids. – 2014. – Vol. 34. – P. 119–127. doi: 10.1016/j.foodhyd.2012.11.026
7. L'opez-Castejon, M. L. Influence of the presence of monoglyceride on interfacial properties of soy protein isolate [Text] / M. L. L'opez-Castejon, J. Fuente, M. Ruiz, A. Guerrero // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2012. – Vol. 92, Issue 13. – P. 2618–2623. doi: 10.1002/jsfa.5674
8. Fredrick, E. Monoacylglycerols in dairy recombined cream: II. The effect on partial coalescence and whipping properties [Text] / E. Fredrick, B. Heyman, K. Moens, S. Fischer, T. Verwijlen, P. Moldenaers et. al. // Food Research International. – 2013. – Vol. 51, Issue 2. – P. 936–945. doi: 10.1016/j.foodres.2013.02.006
9. Phan, T. T. Q. Composition and emulsifying properties of a milk fat globule membrane enriched material [Text] / T. T. Q. Phan, Md. Asaduzzaman, T. T. Le, E. Fredrick, P. Van der Meeren, K. Dewettinck // International Dairy Journal. – 2013. – Vol. 29, Issue 2. – P. 99–106. doi: 10.1016/j.idairyj.2012.10.014
10. Kotlyar, O. The Study of Surface-Active Agents' Impact on the Strength of Interfacial Adsorption Layers [Text] / O. Kotlyar, A. Goralchuk, O. Grinchenko // The Advanced Science Journal. – 2014. – Vol. 2014, Issue 10. – P. 37–42. doi: 10.15550/asj.2014.10.037
11. Eisner, M. D. Stability of foams containing proteins, fat particles and nonionic surfactants [Text] / M. D. Eisner, S. A. K. Jeelani, L. Bernhard, E. J. Windhab // Chemical Engineering Science. – 2007. – Vol. 62, Issue 7. – P. 1974–1987. doi: 10.1016/j.ces.2006.12.056
12. Petkov, J. T. Measurement of the yield stress of gellike protein layers on liquid surfaces by means of an attached particle [Text] / J. T. Petkov, T. D. Gurkov, B. E. Campbell // Langmuir. – 2001. – Vol. 17, Issue 15. – P. 4556–4563. doi: 10.1021/la001347i
13. Karbaschi, M. Rheology of interfacial layers [Text] / M. Karbaschi, M. Lotfi, J. Kragel, A. Javadi, D. Bastani, R. Miller // Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 2014. – Vol. 19, Issue 6. – P. 514–519. doi: 10.1016/j.cocis.2014.08.003

14. Langevin, D. Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties [Text] / D. Langevin // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2000. – Vol. 88, Issue 1–2. – P. 209–222. doi: 10.1016/S0001-8686(00)00045-2
15. Langevin, D. Surface force measurements on freely suspended liquid films [Text] / D. Langevin, C. Marquez-Beltran, J. Delacotte // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2011. – Vol. 168, Issue 1–2. – P. 124–134. doi: 10.1016/j.cis.2011.03.007
16. Santini, E. A surface rheological study of non-ionic surfactants at the water–air interface and the stability of the corresponding thin foam films [Text] / E. Santini, F. Ravera, M. Ferrari, C. Stubenrauch, A. Makievski, J. Krägel // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2007. – Vol. 298, Issue 1–2. – P. 12–21. doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.12.004
17. Lexis, M. Yield stress and elasticity of aqueous foams from protein and surfactant solutions – The role of continuous phase viscosity and interfacial properties [Text] / M. Lexis, N. Willenbacher // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2014. – Vol. 459. – P. 177–185. doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.06.030
18. Maldonado-Valderrama, J. Foams and emulsions of β -casein examined by interfacial rheology [Text] / J. Maldonado-Valderrama, A. Martín-Rodríguez, M. J. Gálvez-Ruiz, R. Miller, D. Langevin, M. A. Cabrerizo-Vílchez // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2008. – Vol. 323, Issue 1–3. – P. 116–122. doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.11.003
19. Aksenenko, E. V. Surface dilational rheology of mixed adsorption layers at liquid interfaces [Text] / E. V. Aksenenko, V. I. Kovalchuk, V. B. Fainerman, R. Miller // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 122, Issue 1–3. – P. 57–66. doi: 10.1016/j.cis.2006.06.012
20. Derkach, S. R. Methods of measuring rheological properties of interfacial layers (Experimental methods of 2D rheology) [Text] / S. R. Derkach, J. Krägel, R. Miller // *Colloid Journal*. – 2009. – Vol. 71, Issue 1. – P. 1–17. doi: 10.1134/S1061933X09010013
21. Pelipenko, J. Interfacial rheology: an overview of measuring techniques and its role in dispersions and electrospinning [Text] / J. Pelipenko, J. Kristl, R. Rošic, S. Baumgartner, P. Kocbek // *Acta Pharmaceutica*. – 2012. – Vol. 62, Issue 2. – P. 123–140. doi: 10.2478/v10007-012-0018-x
22. Danov, K. D. Shear rheology of mixed protein adsorption layers vs their structure studied by surface force measurements [Text] / K. D. Danov, P. A. Kralchevsky, G. M. Radulova, E. S. Basheva, S. D. Stoyanov, E. G. Pelan // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2015. – Vol. 222. – P. 148–161. doi: 10.1016/j.cis.2014.04.009
23. Martin, A. Stress-strain curves of adsorbed protein layers at the air/water interface measured with surface shear rheology [Text] / A. Martin, M. Bos, M. C. Stuart, T. Van Vliet // *Langmuir*. – 2002. – Vol. 18, Issue 4. – P. 1238–1243. doi: 10.1021/la011176x
24. Измайлова, В. Н. Поверхностные явления в белковых системах [Текст]: монография / В. Н. Измайлова, Г. П. Ямпольская, Б. Д. Сумм. – М.: Химия, 1988. – 240 с. – Режим доступа: <https://books.google.com.ua/books?id=rPOWtwAACAAJ>
25. Denkov, N. D. Mechanistic understanding of the modes of action of foam control agents [Text] / N. D. Denkov, K. G. Marinova, S. S. Tcholakova // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2014. – Vol. 206. – P. 57–67. doi: 10.1016/j.cis.2013.08.004
26. Omel'chenko, S. Argumentation of emulsifier part in the recipe of foam and emulsion dairy products containing vegetable fats [Text] / S. Omel'chenko, A. Goralchuk, O. Hrynchenko // *The Advanced Science Journal*. – 2014. – Vol. 7. – P. 28–32. doi: 10.15550/asj.2014.07.028